

09/807322

日本国特許

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 08 NOV 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1998年10月26日

出願番号  
Application Number:

平成10年特許願第303794号

出願人  
Applicant (s):

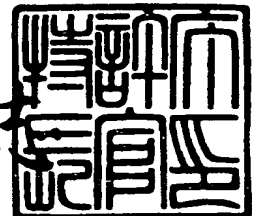
住友バイエルウレタン株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1999年 7月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3051092

【書類名】 特許願

【整理番号】 163035

【提出日】 平成10年10月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 18/00

【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームの製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市久々知3丁目13番26号 住友バイエル  
                        ウレタン株式会社内

    【氏名】 千葉 孝憲

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市久々知3丁目13番26号 住友バイエル  
                        ウレタン株式会社内

    【氏名】 松本 卓也

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市久々知3丁目13番26号 住友バイエル  
                        ウレタン株式会社内

    【氏名】 北野 敬一

【特許出願人】

    【識別番号】 000183299

    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市久々知3丁目13番26号

    【氏名又は名称】 住友バイエルウレタン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100062144

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

    【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702980

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 芳香族ポリイソシアネートからなる有機ポリイソシアネート、

(2) ポリエーテルポリオール及び／又はポリエステルポリオールからなるポリオール、

(3) 発泡剤、

(4) 整泡剤、触媒及びその他の助剤

より硬質ポリウレタンフォームを製造する方法であって、

発泡剤 (3) が、シクロペンタンおよび水であり、

ポリオール (2) が、シクロペンタンとの相溶性が低いポリエーテルポリオール及び／又はポリエステルポリオールであり、

シクロペンタンを、成分 (2) ～ (4) からなるポリオールプレミックス中に混合分散することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 2】 シクロペンタンを混合分散するために、スタチックミキサーを備えた高圧循環ラインを使用することを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 ポリオールの少なくとも一部が、開始剤にエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドを付加重合させてなるポリエーテルポリオールであることを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 4】 シクロペンタンを混合分散するために、高圧循環ラインにスタチックミキサーを有しており、及びポリオールタンクの攪拌機の周速度が少なくとも  $0.5 \text{ m/s}$  であることを特徴とする請求項 1 記載の方法において使用する硬質ポリウレタンフォーム製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬質ポリウレタンフォームの製造方法及び硬質ポリウレタンフォームの製造装置に関する。この硬質ポリウレタンフォームは、冷凍庫、冷蔵庫、建

築用等の断熱材として利用することができる。

【0002】

【従来の技術】

硬質ポリウレタンフォームは、製品密度が低く、断熱性が優れ、高い機械強度を有する為に、冷凍冷蔵機械、例えば、家庭用の冷蔵庫の断熱材として広く使用されている。

この硬質ポリウレタンフォームを製造するための発泡剤としては、従来からクロロフルオロカーボン（以下CFCと称する）、特にトリクロロフルオロメタンCFC11）が用いられてきた。

【0003】

しかし、このCFC11発泡剤は、ハロゲンを含有している為に、成層圏においてオゾン層を破壊する可能性及び地球温暖化等の環境問題が懸念されている。地球環境保護の目的の為に、CFCの生産量、消費量が国際的規制されている。CFCは、日本では1995年末までに製造が禁止された。代替の新規発泡剤としては、オゾン破壊係数が少ないハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）が用いられている。例えば、HCFC141b（1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン）、HCHC22（クロロジフルオロメタン）、HCFC142b（1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン）が発泡剤として、導入され適用されている。

【0004】

しかしながら、代替フロンHCFCもまた分子中に塩素原子を含むのでオゾン層への影響は少ないが、依然としてオゾン層を破壊する特性を有している為に、段階的使用削減が実施されている。したがって地球環境保護の観点から、オゾン層破壊に全く影響しない発泡剤の使用が新たに提案されて、一部の用途では既に塩素原子を全く含まずオゾン層を破壊する危険性のない炭化水素系の発泡剤、例えばシクロペンタンが、導入適用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、シクロペンタンは地球環境に優しい発泡剤として最適ではあるが、いくつかの問題点を抱えている。特に、シクロペンタン自身のガスの熱伝導

度が高く、シクロペンタンを使用した硬質ポリウレタンフォームの断熱性能が、従来のHCFC141bを使用したものより劣り、断熱特性の改善が求められている。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(1) 芳香族ポリイソシアネートからなる有機ポリイソシアネート、  
(2) ポリエーテルポリオール及び／又はポリエステルポリオールからなるポリオール、  
(3) 発泡剤、  
(4) 整泡剤、触媒及びその他の助剤  
より硬質ポリウレタンフォームを製造する方法であって、  
発泡剤(3)が、シクロペンタンおよび水であり、  
ポリオール(2)が、シクロペンタンとの相溶性が低いポリエーテルポリオール及び／又はポリエステルポリオールであり、  
シクロペンタンを、成分(2)～(4)からなるポリオールプレミックス中に混合分散することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供する。

【0007】

「シクロペンタンとの相溶性が低い」とは、ポリオールに対するシクロペンタンの溶解度が20g以下、例えば10g以下、特に5g以下であることをいう。溶解度とは、25℃においてポリオール100gに溶解するシクロペンタンのg数をいう。

【0008】

シクロペンタンをポリオールプレミックス中に混合分散する為には攪拌機の周速度が5m/秒以上のものを使用することが好ましく、この分散液が発泡機のタンク内で安定に存在する為には周速度が0.5m/秒以上で攪拌すること及びスタチックミキサーをとおして循環することが好ましい。

【0009】

本発明は、

- (1) 芳香族ポリイソシアネート
- (2) ポリエーテルポリオール及び／又はポリエステルポリオール
- (3) シクロペンタンと水の混合物からなる発泡剤
- (4) 触媒、整泡剤及びその他の助剤

からなる硬質ポリウレタンフォーム製造用組成物を提供し、さらに、成分(2)、(3)、(4)からなるポリオールプレミックスにシクロペンタンを機械的に分散することにより、この組成物から硬質ポリウレタンフォームを製造する方法を提供する。

【0010】

芳香族ポリイソシアネート(1)としては、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(ポリメリックMDI)等のポリイソシアネートやそれらの変性ポリイソシアネート等が単独あるいは混合して用いられる。

【0011】

変性多価イソシアネート、即ち有機ジ-及び／又はポリイソシアネートの部分化学反応で得られる製品が使用されてよい。例えば、エステル、尿素、ビュレット、アロファネート、カルボジイミド、イソシアヌレート、及び／又はウレタン基を含むジ-及び／又はポリイソシアネートが使用される。

芳香族ポリイソシアネート(1)のNCO含量は、30～50重量%、例えば30～33重量%であることが好ましい。

【0012】

ポリオール(2)は、ポリエーテルポリオール及び／又はポリエステルポリオールである。

【0013】

ポリエーテルポリオールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シクロロース、ビスフェノールA等の多価アルコール、またはトリエタノールアミ

ン、エチレンジアミン等の脂肪族アミン、トルエンジアミン、メチレンジアニリン(MDA)等の芳香族アミン類を出発原料としてプロピレンオキサイド及び／又はエチレンオキサイドを付加重合して得られる。

## 【0014】

ポリエーテルポリオールは、既知方法により、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の水酸化アルカリ又はカリウムメチラート、ナトリウムメチラート等のアルカリアルコラートを触媒として、反応性水素分子を分子内に2～8個、好適には3～8個含む出発原料を用いてアルキレンオキシダのアニオン重合により得られる。または、ペンタクロルアンチモン、フッ化硼素エーテラート等のルイス酸を触媒としてアルキレンオキシダのカチオン重合によっても得られる。

## 【0015】

適当なアルキレンオキシダは、テトラヒドロフラン、エチレンオキシダ、1, 3-プロピレンオキシダ、1, 2-または2, 3-ブチレンオキシダ、1, 2-プロピレンオキシダ、スチレンオキシダである。特にエチレンオキシダ及び1, 2-プロピレンオキシダが好ましい。これらのアルキレンオキシダは、単独で又は混合物として使用できる。

## 【0016】

反応出発物質としては、多価アルコール類、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シュクローズ、ビスフェノールA等であり、また、アルカノールアミン類、例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルおよびN-エチルエタノールアミン、N-メチルおよびN-エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン及びアンモニアである。

## 【0017】

更に、反応出発物質として、脂肪族アミン類及び芳香族アミン類が使える。例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、1, 3-プロピレンジアミン、1, 3-又は1, 4-ブチレンジアミン、1, 2-、1, 3-、1, 4-、1, 5-、及び1, 6-ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、o-トル



エンジアミン、m-トルエンジアミン、メチレンジアニリン(MDA)、ポリメチレンジアニリン(P-MDA)である。

【0018】

ポリエーテルポリオールは、好ましくは3~8、特に好ましくは3~6の官能基数を有しており、水酸基価が300~800mg KOH/g、好ましくは300~500mg KOH/gのものが良い。

【0019】

ポリエステルポリオールとしては、多価カルボン酸と多価アルコールから製造されるポリエステルポリオール、例えばポリエチレンテレフタレートが使用される。好適なポリエステルポリオールは、炭素数2~12の有機カルボン酸(特に、ジカルボン酸)と、好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~6のジオールから製造することができる。

【0020】

有機カルボン酸の例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸がある。遊離のカルボン酸の代わりに、対応するカルボン酸誘導体、例えば炭素原子数1~4のアルコールとのジカルボン酸モノエステルまたはジエステル、あるいはジカルボン酸無水物も使用することができる。

【0021】

ジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-または1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 10-デカンジオールが使用でき、トリオールとしてグリセリンやトリメチロールプロパンが使用できる。また、ラクトンベースのポリエステルポリオールも使用することができる。

【0022】

ポリエステルポリオールは、好ましくは2~3、特に好ましくは2の官能基数を有しており、水酸基価が200~600mg KOH/g、好ましくは350~

450 mg KOH/g のものが良い。

【0023】

ポリオールは少なくとも一部（特に、ポリオールの10重量%以上、例えば30重量%以上）が、開始剤（例えば、ソルビトール）にエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドを付加重合させてなるポリエーテルポリオールであることが好ましい。

【0024】

発泡剤（3）は、シクロペンタンと水を併用する。ここで使用される水の量は、ポリオール100重量部に対して、0.1～5重量部、好ましくは0.1～1重量部である。シクロペンタンの量は、ポリオール100重量部に対して、5～30重量部、より好ましくは10～25重量部であることが好ましい。

【0025】

触媒、整泡剤、及びその他の助剤は、従来から公知のものが使用できる。触媒としてはアミン触媒や金属触媒を使用してよい。

アミン触媒としては、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、メチルモルホリン等の第3級アミンが使われる。

金属触媒としては、スタナスオクトエート、ジブチルチンジラウレート、オクチル酸鉛等の有機金属化合物が用いられる。触媒の量は、ポリオール100重量部に対して0.01～5重量部、より好ましくは0.05～2.5重量部であることが好ましい。

【0026】

整泡剤としては、通常の有機シリコン系化合物等が使用できる。例えば日本ユニカー（株）製のL6900、SZ-1684、SZ-1689等、信越化学工業（株）のF395等、ゴールドシュミット（株）のB8465、B8474等が使用できる。整泡剤の量は、ポリオール100重量部に対して0～5重量部、好ましくは0.5～3重量部である。

本発明において、その他の助剤として、発泡安定剤、気泡制御剤、充填剤、染料、顔料、難燃剤、加水分解防止剤を適当量使用できる。

【0027】

ポリウレタンフォームの製造において、ポリイソシアネートとポリオールプレミックスを、高圧発泡機を用いて型に注入して硬化させる。ポリイソシアネートとポリオールプレミックスのNCOインデックスは、90～150、例えば110～130であってよい。

高圧発泡機は、循環ライン（例えば、高圧循環ライン）およびポリオールタンクを有していることが好ましい。

【0028】

ポリオールプレミックスとは、ポリオール、整泡剤、触媒、発泡剤としての水およびその他の助剤の混合物に、シクロペンタンを加え、機械的に攪拌して混合分散したものである。

【0029】

ポリオールプレミックスを機械的に攪拌するための攪拌機は、通常の攪拌機で良いが、5 m/s以上の周速度を持ったものが好ましい。

例えば、7 cmの径の攪拌羽のついた1700 rpmの攪拌機（周速度6 m/s）で機械的にシクロペンタンを混合分散し、高圧循環ラインにスタチックミキサーのついたシクロペンタン対応高圧発泡機のポリオールタンクに投入してよい。

【0030】

また、スタチックミキサーは市販のもので十分であるが、例えばズルツアー社の1インチ\*8ブロックのものを使うことが出来る。

一方、ポリオールタンクの攪拌機は周速度が少なくとも0.5 m/sであること及び高圧発泡機の循環ラインがスタチックミキサーを有することにより、ポリオール分散液は安定に存在することが出来る。

【0031】

このような高圧発泡機を用いることにより、硬質ポリウレタンフォームは、バッチ法または連続法を用いて、プレポリマー法又はワンショット法により製造できる。特に好適な方法としては、二成分法（A成分：イソシアネート、B成分：ポリオールプレミックス）に従って加工する方法がある。

成分Aおよび成分Bは15～35℃の温度で混合され、20～60℃（例えば、35～45℃）に温度調整されたモールドに注入され、発泡されて硬質ポリウレタンフォームを得る。

【0032】

硬質ポリウレタンフォームは、冷凍庫、冷蔵庫、建築用等の断熱材として使用できる。

【0033】

【発明の実施の形態】

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

シクロペンタン相溶性

ポリオール100gを試験管にとり、所定量のシクロペンタンを加え、十分攪拌混合する。一昼夜静置後、透明であるか、濁りがあるか、分離しているかを確認する。透明である場合は溶解と判断する。濁っている場合または分離している場合は非溶解と判断する。

【0034】

圧縮強度

JIS-A-9514に従って、ユニバーサル試験機（ミネベア製TCM1000）を使って測定する。

コアフォーム密度

コアフォーム密度とは、フォームの中心部の密度のことであり、重量を0.01g、体積を水中置換法により0.1cm<sup>3</sup>まで測定して算出する。

【0035】

熱伝導度

フォームのコア部から切り出した200mm×200mm×25mmサンプルをASTM-C-518に準拠し、英弘精機製熱伝導度測定装置（オートラムダ）で測定する。

【0036】

実施例1

ポリオールA30重量部、ポリオールB25重量部、ポリオールC20重量部

、ポリオールD20重量部、ポリオールE10重量部に対して、アミン触媒（テトラメチルヘキサメチレンジアミン1.8重量部+ペンタメチルジエチレントリアミン1.0重量部+トリスジメチルアミノプロピル-s-トリアジン0.5重量部）、整泡剤（L6900、日本ユニカー社製）2重量部、水0.5重量部を混合することによりポリオール混合液を調製した。

## 【0037】

ポリオール混合液に発泡剤のシクロペンタン21重量部を加え、7cmの攪拌羽のついた攪拌機で2000回転/分（周速度7m/s）で機械的に混合分散し、最終のポリオール混合物を調製した。このポリオール混合液をスタチックミキサー（ズルツァー社製の1インチ\*8ブロックのミキサー）付きの高圧発泡機に投入し、しばらく高圧循環して混合した。シクロペンタンの溶解度はポリオール100g当り5g以下であった。

表1の混合比に基づき、ポリオール混合物とポリメリックMDIを混合し、発泡させた。その時のウレタン原料温度は20℃に調整し、45℃に調整された600mm×400mm×50mmのアルミ製のモールド内に注入し、7分後に成形品をモールドから脱型した。成形品の物性を表1に示す。

## 【0038】

## 実施例2～3

表1に従ってポリオール混合液を調製した。シリコン整泡剤として信越化学工業（株）のF395 2重量部を用いた。以外は実施例1と同様にした。成形品の物性を表1に示す。

## 【0039】

## 比較例1～2

実施例1と同様に表1に従ってポリオール混合液を調整した。その後シクロペンタンを混合し、高圧発泡機に投入し、実施例1と同様に成形品を得た。ここで実施例1～3との違いはポリオール混合液が、シクロペンタンが完全に溶解した液であることである。成形品の物性を表1に示す。

## 【0040】

ポリオールA：

水酸基価 550 mg KOH / g のソルビトールを出発原料として EO (エチレンオキサイド) および PO (プロピレンオキサイド) を附加したポリオール。

ポリオール B :

水酸基価 520 mg KOH / g のグリセリンを出発原料として PO を附加したポリオール。

ポリオール C :

水酸基価 550 mg KOH / g のトリメチロールプロパンを出発原料として EO を附加したポリオール。

ポリオール D :

水酸基価 865 mg KOH / g のトリメチロールプロパンを出発原料として PO を附加したポリオール。

【0041】

ポリオール E :

水酸基価 315 mg KOH / g のポリエチレンテレフタレートからのポリエステルポリオール。

ポリオール F :

水酸基価 374 mg KOH / g のエチレングリコールを出発原料として EO を附加したポリオール。

ポリオール G :

水酸基価 420 mg KOH / g のフタル酸とジエチレングリコールからのポリエステルポリオール。

ポリオール H :

グリセリン。

【0042】

ポリオール J :

水酸基価 390 mg KOH / g のグリセリンを出発原料として PO を附加したポリオール。

ポリオール K :

水酸基価 450 mg KOH / g のトルエンジアミン / ジエタノールアミンを出

発原料としてPOを附加したポリオール。

ポリオールL：

水酸基価 380 mg KOH / g の砂糖 / プロピレングリコールを出発原料としてPOを附加したポリオール。

ポリオールM：

水酸基価 500 mg KOH / g のプロピレングリコールを出発原料としてPOを附加したポリオール。

【0043】

【表1】

表1

|                                     | 実施例<br>1    | 実施例<br>2    | 実施例<br>3    | 比較例<br>1    | 比較例<br>2    |
|-------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| ポリオール A                             | 30          | 35          | 30          | —           | —           |
| ポリオール B                             | 25          | —           | 25          | —           | —           |
| ポリオール C                             | 25          | —           | —           | —           | —           |
| ポリオール D                             | 10          | —           | —           | —           | —           |
| ポリオール E                             | 10          | —           | —           | —           | —           |
| ポリオール F                             | —           | 20          | 20          | —           | —           |
| ポリオール G                             | —           | 20          | 20          | 15          | —           |
| ポリオール H                             | —           | 5           | 5           | —           | —           |
| ポリオール J                             | —           | 20          | —           | —           | —           |
| ポリオール K                             | —           | —           | —           | 40          | 50          |
| ポリオール L                             | —           | —           | —           | 45          | 40          |
| ポリオール M                             | —           | —           | —           | —           | 10          |
| シクロペンタン<br>水                        | 21<br>0.5   | 21.5<br>0.5 | 21.5<br>0.6 | 15.5<br>1.3 | 11.2<br>2.0 |
| ポリメリックMDI                           | 170         | 130         | 130         | 123         | 140         |
| 圧縮強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> )       | 2.0         | 1.5         | 1.6         | 1.5         | 2.0         |
| コアフォーム密度<br>(kg/m <sup>3</sup> )    | 35          | 32          | 32          | 32          | 35          |
| 熱伝導度×10 <sup>-4</sup><br>(kcal/mh℃) |             |             |             |             |             |
| 25℃                                 | 163         | 161         | 162         | 163         | 173         |
| 10℃                                 | 154         | 155         | 156         | 158         | 168         |
| 0℃                                  | 150         | 151         | 152         | 156         | 166         |
| ペンタン相溶性<br>(溶解度 (g))                | 非溶解<br>5g以下 | 非溶解<br>5g以下 | 非溶解<br>5g以下 | 溶解          | 溶解          |

【0044】

## 【発明の効果】

本発明の方法にしたがって、シクロペンタンとの相溶性の低いポリオールを使用することによって、熱伝導度が低く、断熱性が優れた硬質ポリウレタンフォームを製造することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 断熱性に優れたポリウレタンフォームの製造方法。

【解決手段】 (1) 芳香族ポリイソシアネートからなる有機ポリイソシアネート、(2) ポリエーテルポリオール及び／又はポリエステルポリオールからなるポリオール、(3) 発泡剤、(4) 整泡剤、触媒及びその他の助剤より硬質ポリウレタンフォームを製造する方法であって、

発泡剤(3)が、シクロペンタンおよび水であり、

ポリオール(2)が、シクロペンタンとの相溶性が低いポリエーテルポリオール及び／又はポリエステルポリオールであり、

シクロペンタンを、成分(2)～(4)からなるポリオールプレミックス中に混合分散することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000183299  
【住所又は居所】 兵庫県尼崎市久々知3丁目13番26号  
【氏名又は名称】 住友バイエルウレタン株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100062144  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビ  
ル 青山特許事務所  
【氏名又は名称】 青山 葆  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100083356  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビ  
ル 青山特許事務所  
【氏名又は名称】 柴田 康夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183299]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 兵庫県尼崎市久々知3丁目13番26号  
氏 名 住友バイエルウレタン株式会社

